



TITLE:

SIMSおよびレーザSNMSによる半導体表面分析の高精度定量化に関する研究(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

東, 康弘

CITATION:

東, 康弘. SIMSおよびレーザSNMSによる半導体表面分析の高精度定量化に関する研究. 京都大学, 2016, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2016-09-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.r13053>

RIGHT:

許諾条件により本文は2016-10-22に公開

京都大学	博士（工 学）	氏名	東 康 弘
論文題目	SIMS およびレーザ SNMS による半導体表面分析の高精度定量化に関する研究		
<p>（論文内容の要旨）</p> <p>半導体デバイスの高速化の進展に伴い，ドーパント分布の極浅化をはじめとするデバイス構造の微細化が図られており，表面・界面近傍におけるドーパントや不純物などの微量元素の濃度分布がデバイスの性能や歩留まりを左右する重要なファクターとなっている．従来，半導体中の微量元素の分析には，高感度で深さ方向分析が可能な二次イオン質量分析（SIMS）が専ら用いられてきた．しかしながら，SIMS では，二次イオン化率のマトリクスによる変化（マトリクス効果）のため，特に表面・界面近傍において正確な濃度を得ることは困難であった．本論文は，このような SIMS の問題を解決した論文である．すなわち，SIMS およびレーザイオン化中性粒子質量分析（レーザ SNMS）による半導体分析の高精度定量化を実現した論文である．</p> <p>第 1 章では，四重極型ダイナミック SIMS 装置をベースに，中性粒子のイオン化に高出力エキシマレーザを搭載したレーザ SNMS 装置の開発について述べている．その特徴は，新たに設計したイオン光学系によって，イオン化した中性粒子（フォトイオン）を選択的に検出できること，短パルスレーザ照射によって発生した高密度のフォトイオンフラックスを検出器到着までに時間的に拡げることでパルスカウンティングを可能にしたこと，到着時間幅を 100 μs まで制御可能にしたことで数 kHz までの高繰り返し周波数のエキシマレーザにも対応可能にしたことである．結果，広いダイナミックレンジでのパルスカウンティングが可能な深さ方向分析に適したレーザ SNMS 装置を完成させた．</p> <p>第 2 章では，新開発のレーザ SNMS 装置によるマトリクス効果の低減効果を検証した．まず，ヒ素（As）スパッタ中性粒子を用いて，集光エキシマレーザ光による非共鳴 2 光子イオン化過程での 100%イオン化とフォトイオンの選択的検出を示した．AlAs/GaAs 多層膜中の As の深さ方向分析を行い，O_2^+を一次イオンビームとする SIMS（O_2^+-SIMS）では AlAs 中と GaAs 中で As 強度が 3 桁異なるのに対し，レーザ SNMS では正確な深さ方向プロファイルが得られることを明らかにした．</p> <p>第 3 章では，レーザ SNMS における定量分析法の確立について述べられている．レーザ SNMS においては，元素の感度係数はレーザ光子束密度などの実験パラメータに依存するため，一般的な定量指標とはなり得ない．本論文では，イオン化した中性粒子（フォトイオン）強度のレーザ光強度依存性を利用して非共鳴多光子イオン化断面積を評価する方法を提案し，この方法により求めたイオン化断面積を用いる定量分析法を確立した．</p> <p>第 4 章では，中性粒子が固体表面近傍でイオン化し，二次イオンとなるモデルに基づく SIMS 定量分析法の確立について述べている．この方法は内標準元素としてたった 1 つの元素を定めればよく，定量用標準試料を別途用意する必要が無いという優れた特徴を有する．本方法によって求めた Si や GaAs 中の微量元素（9 元素）の濃度は，広い濃度範囲でファクター 2 の確度で化学分析値と一致し，同法の有効性を実証した．</p> <p>第 5 章では，レーザ SNMS 装置を用いた深さ方向分析法の高分解能化および定量性</p>			

京都大学	博士（工 学）	氏名	東 康 弘
<p>の検証について述べられている．新開発のレーザ SNMS 装置が，一般的なセクター型 SIMS 装置と異なりスパッタイオンビームの加速電圧と入射角を独立に変えられる，という特徴を有することを生かし，イオン光学系を最適化した上で，新たに設計したサンプルホルダーを用いて斜入射イオンビームによる測定を可能にした．この結果，表面荒れが生じやすい InGaAs/InP 系試料の分析において，深さ方向分解能として減衰長 4 nm を達成した．また，レーザ SNMS により得られた深さ方向プロファイルは，O₂⁺-SIMS によるプロファイルと比較してマトリクス効果が無視できることを，選択スパッタリングモデルに基づくシミュレーションと実測結果から検証した．さらに，オージェ電子分光（AES）とレーザ SNMS による深さ方向プロファイルは本質的に同じ形状となることを実測結果とシミュレーションを用いて実証した．</p> <p>第 6 章では，新開発のレーザ SNMS 装置による界面領域の分析事例として，多結晶シリコン／単結晶シリコン界面における As の深さ方向分析について述べている．界面における As の濃度について透過型電子顕微鏡-エネルギー分散型 X 線分光（TEM-EDX）による分析も交えて調べた結果，酸素不純物によるマトリクス効果のため SIMS では過剰に見積もられた As 偏析量が，レーザ SNMS では正確に求められることを示した．このように SIMS では正確な濃度を得ることは困難であった界面近傍の分析において，レーザ SNMS によって高精度に定量的な結果を与えることを実証した．</p> <p>第 7 章では，新開発のレーザ SNMS 装置による表面近傍の分析事例として，シリコン極浅領域におけるホウ素（B）の深さ方向分析について述べている．浅い領域はスパッタ初期にあたり二次イオン化率が安定しないため SIMS では正確な深さ方向分析が難しい．AES による深さ方向分析を交えて検証した結果，スパッタレートを補正することで，レーザ SNMS ではごく浅い領域（20 nm 未満）における B の深さ方向プロファイルを正確に与えることが実証され，アニール処理後に深さ 5 nm 以下の領域に B がパイルアップする現象の観測を可能にした．このように SIMS では正確な濃度を得ることは困難であった表面近傍の分析において，レーザ SNMS によって高精度に定量的な結果を与えることを実証した．</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、二次イオン質量分析 (**SIMS**) 装置にレーザを組み込み、レーザイオン化中性粒子質量分析 (レーザ **SNMS**) 装置とすることによって、半導体の表面分析、特にドーパントの濃度分布の高精度定量分析を達成した研究開発成果をまとめたものである。深さ方向分析に適したレーザ **SNMS** 装置を独自開発し、スパッタにより生成した中性粒子を 100%イオン化し選択的に検出することで、半導体性能を左右する表面・界面近傍における元素濃度の分析において定量性が乏しい **SIMS** の定量性を向上させるとともに、オージェ電子分光 (**AES**) と同じ定量精度の高精度化を達成したものである。得られた主な成果は次のとおりである。

1. ダイナミック **SIMS** 装置に高繰り返し周波数・高出力エキシマレーザを組み込んだ新しいレーザ **SNMS** 装置を開発し、中性粒子を 100%イオン化し選択的に検出し、かつ、連続スパッタイオンビームを用いて広いダイナミックレンジでパルスカウンティングが可能な、深さ方向分析に適したレーザ **SNMS** として完成させた。
2. レーザ **SNMS** において、従来の相対感度係数を用いた定量法に代わって、イオン化した中性粒子 (フォトイオン) 強度のレーザ光強度依存性から共鳴多光子イオン化断面積を求め、実験的に得られる共鳴多光子イオン化断面積を用いた定量法を確立した。これにより、装置の方式やイオン化条件に依らない一般式を用いた定量を可能にした。
3. イオン光学系とサンプルホルダーを新たに設計することで入射角可変のイオンビームによるレーザ **SNMS** 測定を可能にし、斜入射条件において深さ方向分解能の向上を達成するとともに、得られた高分解能深さ方向プロファイルを用いて選択スパッタリングの理論解析を行い、レーザ **SNMS** と **AES** が同等の定量性を有することを初めて示した。レーザ **SNMS** を高い深さ方向分解能を有し定量性を有する分析法として確立した。
4. **SIMS** では本質的に困難である表面・界面近傍の分析事例として、高速トランジスタ素子構造中の電極-エミッタ層界面におけるヒ素ドーパントの偏析量や極浅接合領域におけるホウ素ドーパント濃度分布について、新開発のレーザ **SNMS** 装置による測定を行い、理論プロファイルおよび他分析法の結果を交えて、表面・界面近傍の分析においてレーザ **SNMS** が正確な結果を与えることを実証した。

以上本論文は、半導体表面分析において **SIMS** の定量精度を向上させ **AES** と同じ定量精度を示し、かつ、深さ方向分解能および感度に優れるレーザ **SNMS** を確立するとともに工学的に応用した結果として、半導体デバイスの表面・界面近傍における定量分析を実現したものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 28 年 8 月 9 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。